

ナノ析出物活用によるフェライト系耐熱鋼の高強度化

Alloy Design of Nano-scale Precipitates Bearing High Strength Ferritic Heat Resistant Steels

長谷川 泰 士^{* (1)} 村 木 太 郎^{* (2)} 吉 田 卓^{* (2)} 大 神 正 浩^{* (3)}
 Yasushi HASEGAWA Taro MURAKI Suguru Yoshida Masahiro OHGAMI
 岡 山 豊^{* (4)} 川 副 文 宏^{* (5)} 梅 木 進^{* (6)}
 Yutaka OKAYAMA Fumihiko Kawazoe Susumu UMEKI

抄 録

クリープ破断強度の高いフェライト系耐熱鋼である9%Cr-W鋼(ASME SA-182, 213, 335, 369 Gr.92)および2.25%Cr-1%Mo-V鋼(ASME SA-832 Gr.22V)の微細析出炭窒化物について、析出位置、形態あるいは長時間の高温安定性について詳細に解析した。その結果、Gr.92鋼ではラス内析出物(Nb,V)(C,N)がラス構造の回復を遅延してクリープ強度向上に寄与し、一方Gr.22V鋼ではラス境界上のVC析出がラス構造のサブグレイン化を抑え、かつクリープ強度を支配する因子として説明可能と考えられた。

Abstract

Precipitation site, morphology and high temperature stability of the fine carbo-nitride particles were precisely analyzed for the high strength ferritic heat resistant steels, both the 9%Cr-W containing ASME Gr.92 and the 2.25%Cr-1%Mo-V ASME Gr. 22V. TEM observation, EDX analyses identified the fine (Nb,V)(C,N) precipitation inside of the lath structure of Gr. 92 steel and dense precipitation on the lath boundary of Gr.22V steel. Thermodynamic calculation and the void strengthening estimation inferred that the nano-scale size particles inside of the lath structure effectively delayed the sub-grain micro-structure degradation in Gr.92 steel, and that the nano-scale size VC on the lath boundary possibly determined the creep rupture strength of Gr. 22V steel.

1. 緒 言

発電プラントの高温高圧化によるエネルギー効率向上、石油化学プラントの高温化による脱硫効率改善等の技術革新は地球環境保護のため、有害物質あるいはCO₂排出量削減のための必須技術である。こうしたプラントの設計を左右する重要課題が、使用されるフェライト系耐熱鋼のクリープ強度向上であり、例えば化石燃料燃焼型発電設備、あるいは原油の蒸留精製ないしは還元装置の効率を決定する因子となる。しかし、800~1000℃に相変態点を有するフェライト系耐熱鋼は、使用温度が500℃を超えて変態点に近づくに連れ、組織を形成する転位の易動度が高まり、転位組織回復による強度低下が顕著に見られるようになる。

そのため高温用フェライト系耐熱鋼の合金設計は、組織を形成している転位構造を高温で安定化し、いかに長時間維持するか、すなわち高温での転位運動の抑制を主眼としたものにならない。しかるに、上記の設備の操業圧力が現在に比較して低かった当初、高温用フェライト系耐熱鋼には耐食性を重視した、いわゆるCr-Mo鋼を適用し、高温クリープ特性は必ずしも最適化されていなかった。今日では操業圧力と温度の上昇によりクリープ強度向上が求められるようになり、種々の高クリープ強度鋼が開発され、実用化されている。

本報告では、表1に示した代表化学成分を有し、出発組織として焼き戻しマルテンサイト組織を有する、新日本製鐵(株)の開発した高Crフェライト系耐熱鋼ASME Gr.92(9%Cr-1.8%W-MoNbVN)²⁾お

表1 高強度フェライト系耐熱鋼 ASME Gr.92鋼とGr.22V鋼の代表化学成分
 Representative chemical compositions of the ASME Gr.92 and the Gr. 22V ferritic heat resistant steels

	Chemical composition (mass%)									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	N	B
Gr. 92	0.10	0.25	0.50	9.00	0.50	1.80	0.20	0.060	0.050	0.002
Gr. 22V	0.14	0.03	0.40	2.25	1.00		0.25			

* (1) 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主幹研究員
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2211
 * (2) 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員
 * (3) 八幡技術研究部 主任研究員

* (4) 名古屋製鐵所 厚板工場 厚板管理グループ グループリーダー
 * (5) 名古屋製鐵所 厚板工場 厚板管理グループ マネジャー
 * (6) 名古屋製鐵所 厚板工場 厚板管理グループ

よびベイナイト組織を主体とし、低Cr鋼としては高いクリープ破断強度を有する規格鋼の一つであるGr.22V (2.25%Cr-1%Mo-0.25%V) の2鋼種について、高温クリープ強度発現機構としてのナノサイズ析出物(主に(Nb,V)(C,N))の析出挙動と形態を透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)観察と析出相の定性分析により解析した。また、それら微細析出物のクリープ変形抑制効果、および高温安定性を考察し、各鋼における高温クリープ強度向上機構について考察した。

2. フェライト系耐熱鋼中の微細析出物

2.1 Gr.92におけるラス内微細析出物

図1はASME Gr.92鋼のクリープ破断強度-時間曲線である。600℃、10万時間で125MPaを超えるクリープ破断強度は実用フェライト系耐熱鋼の中で最も高い。その強度発現には、上述したごとく転位密度の高い組織(同鋼では焼戻しマルテンサイトを形成し、高温での回復を抑制する因子を同時に導入することが必要となる。長時間クリープ強度を向上させることは特に組織の回復抑制因子をいかに長時間安定に存在させうるかによると考えられている。Gr.92鋼の回復抑制因子には、Mo,WによるSolute dragging効果²⁾、加えてラス内部に微細析出した(Nb,V)(C,N)による転位のすべり運動抑止効果(以降、MXによる析出強化と称する)³⁾、および大傾角粒界を被覆するCr₂₃C₆あるいはFe₂Wによる動的再結晶抑制⁴⁾等が提案されている。

近年、Wを含有する高温用鋼の研究報告は多く、上記の候補因子は直接あるいは間接的に焼戻しマルテンサイトの高温長時間安定性を高める効果として統一的に理解されつつある。その中で最も長い時間、高温強度を維持する効果が高いと考えられているものがラス内のMXによる析出強化である。写真1および写真2にはカーボン抽出レプリカにより採取した、ラス内部に認められるMX析出物のTEM像を示した。MX析出物は大きく分けて2種類の形態を有し、写真1では塊状もしくは板状、写真2ではV-Wingと称される複合析出形態を有する。後者はクリープ前にはほとんど観察されず、クリープの進行と共に立方体形状のNbCの相対する2面に、基材に整合してVNが析出、成長する事が知られている⁵⁾。

その構造は写真2に併記したエネルギー分散分光分析結果(Energy Dispersive X-ray Analyzer: EDX)で確認でき、核部分がNb主体、翼部分がV主体の析出物であることが判る。Gr.92鋼では600℃、約8万時間のクリープ試験後においてもラス組織内部に多くのMX析出物が認められた。MX析出物の平均粒子径はEnergy-Filtered-

TEM(Energy-Loss-Spectro-Scopyによる元素分布画像化機能を有する高分解能TEM:EF-TEM)による測定で20~50nmであることが報告されている⁶⁾。ラス内部には粒子径100~200nmの(Cr,Fe)₂₃C₆型炭化物(以降M₂₃C₆と略記する)も認められたが、析出密度はMXに比較して低く、粒内析出強化への寄与は小さいと考えられた。

なお、Gr.92鋼では大傾角粒界上にも平均粒子径100nm超の粗大なM₂₃C₆および金属間化合物、(Fe,Mo)₂W型Laves相等が析出する。こ

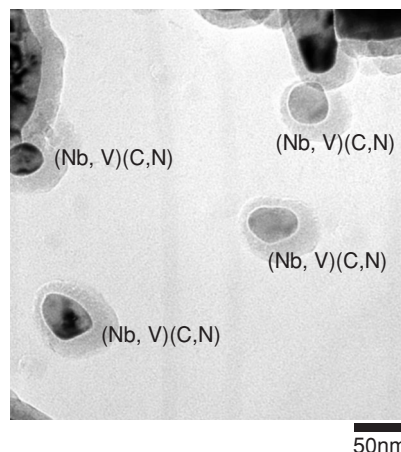


写真1 Gr.92鋼のラス内部に見られる塊状MX Granular MX observed in lath structure of Gr.92 steel

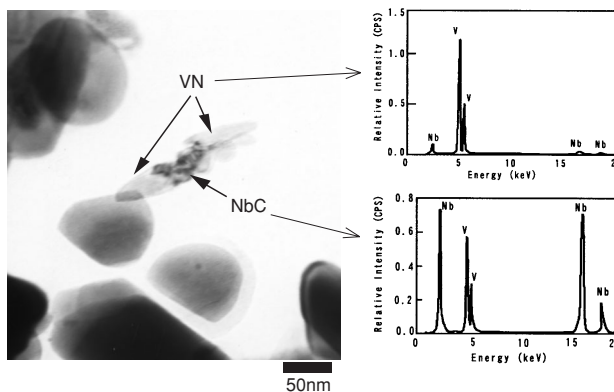


写真2 NbC-VN複合析出物“V-Wing”の形態およびEDX解析結果 Morphology of NbC-VN combined type MX, V-Wing, and their EDX analyses

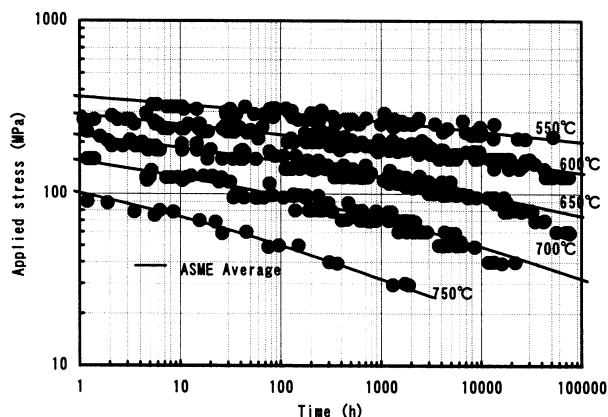


図1 ASME Gr.92鋼のクリープ破断-時間曲線 Creep rupture curves of the ASME Gr.92 steel for high temperature

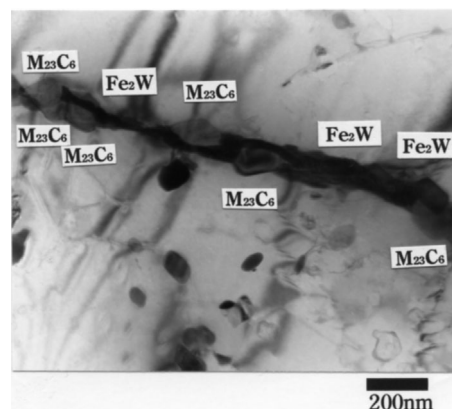


写真3 Gr.92鋼のM₂₃C₆およびFe₂Wによる粒界被覆 A congested precipitation of M₂₃C₆ and Fe₂W at the grain boundary of Gr.92 steel

これらの粗大な粒界析出物は長時間にわたって写真3に示すように粒界を被覆し、変形組織単位と推定されているブロック粒、パッケージ粒の変形を抑制し、間接的に内部のラス構造を安定化させる機構も提案されているが⁴⁾、系統的な強化量の定量化は今後の課題である。

2.2 Gr.22V鋼におけるラス境界上微細析出物

図2はGr.22V鋼相当の実験室規模で製造した鋼材のクリープ破断強度-時間曲線(実線)を、Vを添加しない2.25Cr-1Mo鋼(図中Gr.22 steelと表示：点線)と比較して示した。試験結果の代表線は、Larson-Miller-Parameter(図中TTP(LMP)と表記)にて、温度T(°C)と破断時間tr(h)の三次曲線でFittingした結果である。500°Cおよび550°CいずれもVを0.25%含有するGr.22V鋼がVを含有しないGr.22鋼に比較してクリープ破断強度が高いことが明らかであり、Vの添加によってクリープ破断強度が向上したと考えられる。ここで550°Cのクリープ破断試験を500°Cの温度促進試験と見なせば、550°C、1万時間までのクリープ破断曲線に特別な屈曲は見られないことから、Gr.22V鋼は500°C、10万時間でのクリープ破断強度も安定していると考えられることができる。

写真4はGr.22V鋼を550°Cで1万時間、150MPaの一定荷重下でクリープした試験片の薄膜観察において見られる組織である。写真中に矢印で示した位置には、微細なVCが連続析出している様子が見

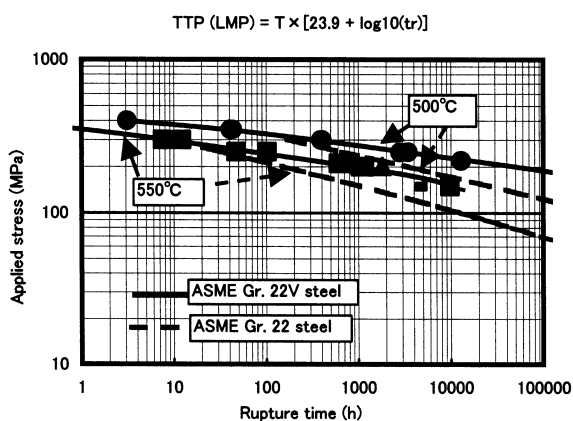


図2 Gr. 22V鋼のクリープ破断強度-破断時間曲線およびGr.22鋼との比較
Creep rupture curves of the Gr. 22V steel in comparison with those for the Gr. 22 steel

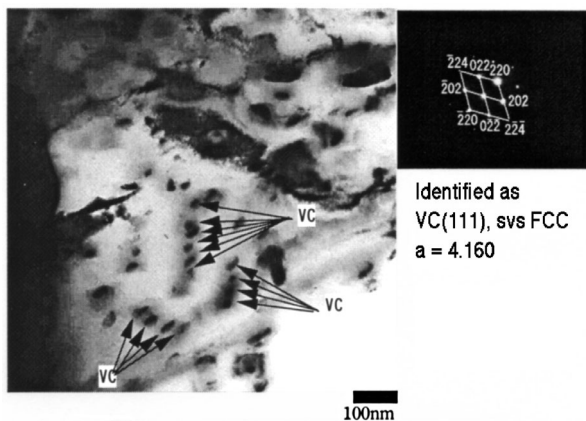


写真4 Gr.22V鋼におけるVCのラス境界上析出
VC precipitation on the lath boundary of Gr.22V steel

られ、析出間隔と周囲の組織から推定して、焼き戻しベイナイトのラス境界上に析出したものと考えられる。このVCはGr.22V鋼がVを含有するために析出した炭化物であり、熱処理時、クリープ試験前の段階で既に析出していることも同様にTEM観察で確認した。Gr.22V鋼の適用温度は450~500°Cであり、Gr.92鋼よりも低温で使用する材料である。したがって、構成元素であるVのラス境界面での拡散律速による粗大化が生じて、実使用条件を500°C、10万時間に限定すれば、凝集・粗大化は多く見積もっても550°C、1万時間のクリープ試験後の組織観察結果と同程度と考えられる。

ラス内部にもVCおよびM₂₃C₆が析出していた。しかし、写真からも明らかなように境界上析出の方が析出密度は高く、転位の移動抵抗としては、より効果大きいと考えられる。また、粒内析出物は基材との整合性が高いのでより析出強化能が高いとする考えもあるが、ラス内析出物の形態を観察すると、当初は立方体形状であった析出物が時間の経過とともに塊状へと変化していることから、すでに整合はずみは失われていると見なす方が妥当と考えられる。

また、大傾角粒界上には(Mo,V)₂CおよびM₂₃C₆が析出しており、その粒子径は100nm以上と粗大であって、Gr.92鋼で見られたような粒界被覆効果が見られるほどの密な析出は生じていなかった。すなわち、大傾角粒界上の析出物による強化はGr.92ほどには期待できない。したがって、観察結果からは上述したVCが転位の移動抵抗、すなわち高温における組織回復の主要な抑制因子である可能性が考えられた。

3. ナノ析出物によるサブグレイン構造の長期回復抑制効果の推定

3.1 ラス内析出したMX炭窒化物による推定強度

表2はGr.92鋼のラス内部に見られるMX析出物を透過電子顕微鏡で観察し、撮影した写真を画像解析して平均粒子直径を求めた測定結果と、測定結果に基づいて析出粒子が滑り面上において運動転位と相互作用する場合の、転位に働く線張力を理論的に推定計算した結果を示している。

室温では、粒子と基材の整合性に起因して生じる格子歪みによって転位は析出物から斥力を受け、粒子間を転位が通過する際に生じる線張力であるOrowan応力が発生する。一方高温では、粒子と基材の整合性は短時間の内に転位による整合緩和によって失われ、斥力は発生しがたい。しかし、粒子界面はボイドと同じ効果を有し、転位線が吸収作用を受けてトラップされ、そこから脱出するためのエネルギーが消費される⁷⁾。転位線が非整合粒子間に捕らえられ、そこから張り出した場合の線張力についてはSlorovitzら⁸⁾が以下の理論式を提案している。

$$\sigma_{sl} = A_v \frac{MbE}{4\pi(1+\nu)\lambda} \left[\ln\left(\frac{L}{r_0}\right) + 0.7 \right] \quad A_v = \left(1 - \frac{\nu}{1-\nu} \sin^2 \varphi \right) \cos \varphi \quad (1)$$

ここでMはテラー因子(2.5)、bはバーガースベクトル長0.248nm、Eは使用温度でのヤング率170GPa、Lは析出物間の調和平均距離、r₀は転位芯のcut-off半径(5b程度と推定)、λは測定した平均粒子表面間距離である。また、νはポアソン比(0.31)、φは非整合な析出物間を転位が脱出する際の角度で、相互作用のある転位を全て刃状転位と仮定すれば0.19(rad)である。

表2の析出強化応力は(1)式を用いて算出したものであり、粒子は全て球であり、かつ正方形分布しているとの簡易な仮定に基づい

表2 Gr.92鋼のMX析出物によるラス内析出強化応力の推定
Estimated precipitation strengthening stress in lath structure of Gr.92 steel

	Spherical MX	MX with V-Wing
Mean particle diameter	50nm	120nm
Inter particle space	630nm	600nm
σ_{sl} at 650°C for 10 000 hours creep	35MPa	50MPa

表3 Gr.22V鋼のVCによるラス構造における推定析出強化応力
Estimated precipitation strengthening stress in lath structure of Gr.22V steel

	Lath interior	Lath boundary
Mean particle diameter	50nm	20nm
Inter particle space	353nm	48nm
σ_{sl} at 550°C for 10 000 hours creep	41MPa	205MPa

ている。実際の析出物は球と見なして良い場合もあるが、V-Wingの様に同じ体積でも広く転位と相互作用出来る形態を持つものがある。しかし、V-Wingの析出率は決して高くなく、抽出レプリカ上では1割に満たない。表2ではV-WingがMX析出物の約1割を占めると仮定した場合のボイド強化応力を推定した計算結果も併せて示した(表中MX with V-Wingの欄)。値は測定誤差(±7~10MPa)を含んでいる。V-Wing析出は強化応力を若干向上させる。

実際のMXはラス内部に均一析出してはいないものの、Gr.92鋼を含む、微細炭窒化物で析出強化されたマルテンサイト組織を有するフェライト系耐熱鋼が、転位の粘性運動で変形する温度域では転位の滑り運動が変形速度を決める⁹⁾ので、組織や析出物の不均一は、計算上は大きな問題とならず、それら障害の平均間隔が変形抵抗を支配すると見なすことが可能である。すなわち表2の計算結果は実態からかけ離れたものではなく、V-Wingの存在比率の仮定を考慮した計算結果については存在比率を実態よりも大きく見積もっていることから、むしろ過大評価となっている可能性がある。

以上の議論を総括すると、表2の計算結果は、Gr.92鋼においてMX析出強化応力がクリーブ破断強度に匹敵する程には大きくないことを予想する。したがってMX型ラス内析出物はGr.92鋼において、あくまで転位密度の低下を抑制する副次的な効果としての強化作用を担っていると考えることが最も計算結果をよく説明することになる。

3.2 ラス境界上析出したVC炭化物による推定強度

表3はGr.22V鋼のラス内析出物による(1)式を仮定した場合の析出強化応力と、ラス境界上に析出したVCがラス境界を形成している転位の脱出、すなわちラス構造の等軸粒化を抑制すると仮定した場合のラス境界の移動(具体的にはラス構造のサブグレイン化)抑制による強化応力の試算例を比較したものである。なお、 ν は2.25Cr-1Mo鋼に近いと考えて0.35とした。表3の計算結果からは、ラス境界上のVCによる連続析出がGr.22V鋼のクリーブ破断強度に匹敵する大きな析出強化応力を与えることを示す(測定誤差±50MPaを含む)。すなわち、VCが境界上に密に析出し、適用温度が低いことと相まって粗大化し難い場合は、析出物によるラス境界の固定だけで長時間のクリーブ破断強度を説明することが可能となる。この場合、転位の移動速度はほとんどラス境界からの脱出で決定するとの仮定が必要であり、ラス内部では転位がほぼ自由飛行すると見なしている。Gr.22V鋼で見られるラス構造はGr.92鋼と異なり内部の転

位密度があまり高くないベイナイト変態で導入されたラスであり、ラス幅も広いことがその理由である。

推定計算結果は、内部応力の高い部位(本報告では転位密度の高いラス境界)に、強化因子を集中させることで材料を強化出来る可能性を示している。なお、大径角粒界には種々の転位が存在し、界面エネルギーが低く原子半径の大きな元素でも容易に拡散出来ることから、既に述べたごとく析出物は粗大化しやすく、完全に粒界が被覆されて内部の転位組織を凍結する効果がない限りは強化には大きく寄与しないものと考えた。

4. ナノ析出物の高温安定性

前節までの議論で、微細炭窒化物が高温でも強化因子として重要であることを述べた。クリーブ破断強度の維持には、析出強化因子が長時間にわたって存在し、経時変化が小さいことが必要である。MX析出物を構成する主要元素であるNbとVは熱処理によってほぼ使用温度の平衡状態に近い量が炭窒化物として析出している。これらの析出物は使用条件下で安定な相であれば経時変化に伴ってOstward成長し、凝集粗大化する。すなわち、拡散に律速される材料特性の変化のみが生じ、長時間経過後の材料特性を現象論として定性的に推定することが出来る。

図3は600°Cにおける1~10%のCrを含有するフェライト鋼にお

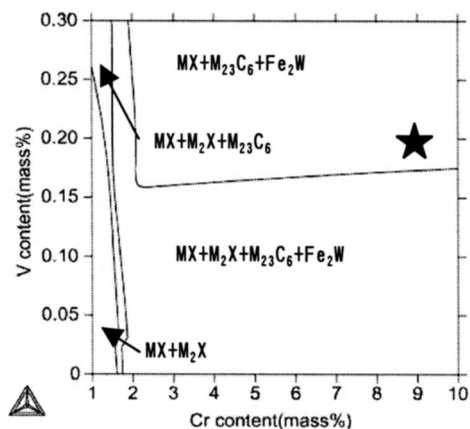


図3 W含有鋼の600°Cにおける析出相平衡計算領域図
Calculated phases as a function of Cr and V content at 600°C for 1%Mo containing steel

ける平衡相をThermo-Calc^{10,11)}によって推定計算した結果である。Data-baseにSSOL2を用いた。TEM観察および定電位電解抽出残渣の定量化学分析とX線回折定性分析により認められた析出相のみを安定相として仮定している。縦軸にはMX析出物構成元素のうちVをとり、横軸にCr量をとって整理した。Gr.92鋼の成分は、図3において★で示すことが出来る。MX型析出物は全領域で極めて安定であり、Vを0.15%以上添加する領域では M_2X が存在出来ない。この推定計算結果は観察結果に整合する。

Gr.92鋼では650℃において5万時間超のクリープ試験でZ相、(Cr, Nb)VNが大傾角粒界近傍に析出し、MXが減少するとの報告があるが¹²⁾、これまでの検討結果では600℃、10万時間までのクリープ破断試験でも認められていない。また、560~590℃において5万~11万時間、実缶でGr.92鋼を過熱器管に使用し、抜管後に析出相をTEM観察で調査した結果においても、同様に析出相の変化は認められなかった。

図4は500℃における、1%Mo鋼の推定計算状態図であり、Gr.22V鋼の平衡相としてのMX析出物の検討に用いた。図中の☆がGr.22V鋼相当の化学成分であり、Gr.92鋼と同様にMX析出物が広範囲で安定に存在することを予測している。550℃の温度促進試験後

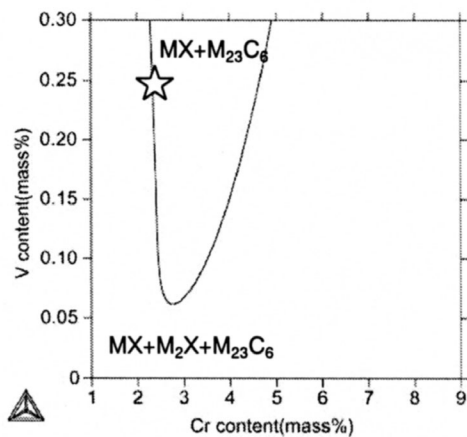


図4 Mo含有鋼の500℃における析出相平衡計算領域図
Calculated phases as a function of Cr and V content at 500℃ for 1%Mo containing steel

のTEMおよび抽出残渣のX線回折による析出相解析でVCを認め、計算状態図にない相の析出を認めていないことから、主要強化因子と推定されるVCの500℃における相変化もまた、現時点では生じないと考えられる。

すなわち、Gr.92鋼およびGr.22V鋼共に、適用温度範囲において10万時間までは強化因子としての微細MX析出物の急激な減衰は無いと考えることが可能であり、長時間にわたってナノ析出物が転位の移動障害としてGr.92鋼では副次的な、Gr.22V鋼では主要な強化因子である可能性を、析出強化応力の推定計算を通じて提示することが出来た。

結 言

フェライト系耐熱材料であるASME Gr.92鋼とGr.22V鋼の長時間クリープ強度を向上させる因子として、鋼中のラス組織内部および境界に析出するナノサイズの炭窒化物の形態と高温での安定性を詳細に解析・考察し、析出強化応力を推定した。その結果、Gr.92鋼ではラス内(Nb,V)(C,N)析出が転位組織回復を遅延してクリープ強度向上に寄与し、およびGr.22V鋼ではラス境界上のVC析出がクリープ強度の主要な支配因子であると考えられることが可能であるとの結論に至った。

参考文献

- 1) 中島英治 ほか:日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告. 42, 2001, p.173
- 2) 大神正浩 ほか:新日鉄技報. (362), 49(1997)
- 3) Nishimura, N. et al.:Key Engineering Materials. 171-174, 297(2000)
- 4) 長谷川泰士 ほか:材料. 52(7), 843(2003)
- 5) Hamada, K. et al.:Nuclear Engineering and Design. 139, 227(1993)
- 6) Hald, J. et al.:ISIJ International. 43(3), 420(2003)
- 7) 早川弘之 ほか:日本金属学会誌. 67(1), 22(2003)
- 8) Srolovitz, D. J. et al.:Phil. Mag. A48, 795(1983)
- 9) 早川弘之 ほか:鉄と鋼. 89(10), 72(2003)
- 10) Sundman, B. et al.:Calphad. 9, 153(1985)
- 11) Royal Institute of Technology:SGTE solution database of Jan. ed. Sundman, Sweden, 1994
- 12) 鈴木健太 ほか:鉄と鋼. 86, 550(2000)